

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 08-239752

(43)Date of publication of application : 17.09.1996

(51)Int.Cl. C23C 14/06
B23P 15/28
C23C 16/34
C30B 29/38
H01L 21/203
H01L 21/205
// B23B 27/14

(21)Application number : 07-041687

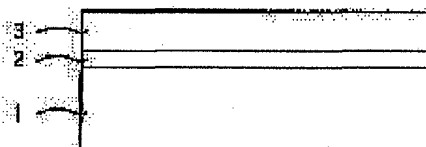
(71)Applicant : SUMITOMO ELECTRIC IND LTD

(22)Date of filing : 01.03.1995

(72)Inventor : UCHIUMI YOSHIHARU
IMAI TAKAHIRO
FUJIMORI NAOHARU**(54) THIN FILM OF BORON -CONTAINING ALUMINUM NITRIDE AND ITS PRODUCTION****(57)Abstract:**

PURPOSE: To easily produce a thin film of boron-containing aluminum nitride having high hardness and excellent in crystal-linity by forming a thin aluminum nitride single crystal film as an intermediate layer on a single crystal substrate and further forming a thin film of boron-containing aluminum nitride single crystal on the intermediate layer.

CONSTITUTION: A thin film 2 of aluminum nitride single crystal is formed as an intermediate layer on a single crystal substrate 1 (diamond, sapphire, etc.) to about 1mm-1 μ m thickness. On this intermediate layer, a thin film 3 of boron-containing aluminum nitride single crystal is formed. At this time, this thin single crystal film 3 has a composition represented by $B_xAl_{1-x}N_y$ (where $0.001 \leq x \leq 0.3$ and $0.85 \leq y \leq 1.05$ are satisfied) and also has a wurtzitic crystalline structure. By this method, the thin film 3 of boron-containing aluminum nitride single crystal, having wide band gap and high sonic velocity and easy control of valence electron, can be obtained.

**LEGAL STATUS**

[Date of request for examination]

14.02.2002

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision
of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2000 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-239752

(43) 公開日 平成8年(1996) 9月17日

(51) Int.Cl. ⁵	識別記号	序内整理番号	F I	技術表示箇所
C 2 3 C 14/06			C 2 3 C 14/06	A
B 2 3 P 15/28			B 2 3 P 15/28	P
C 2 3 C 16/34			C 2 3 C 16/34	A
C 3 0 B 29/38		7202-4G	C 3 0 B 29/38	C
審査請求 未請求 請求項の数11 O L (全 7 頁) 最終頁に続く				

(21) 出願番号 特願平7-41687

(22) 出願日 平成7年(1995) 3月1日

(71) 出願人 000002130

住友電気工業株式会社

大阪府大阪市中央区北浜四丁目5番33号

(72) 発明者 内海 慶春

兵庫県伊丹市昆陽北一丁目1番1号 住友
電気工業株式会社伊丹製作所内

(72) 発明者 今井 貴浩

兵庫県伊丹市昆陽北一丁目1番1号 住友
電気工業株式会社伊丹製作所内

(72) 発明者 藤森 直治

兵庫県伊丹市昆陽北一丁目1番1号 住友
電気工業株式会社伊丹製作所内

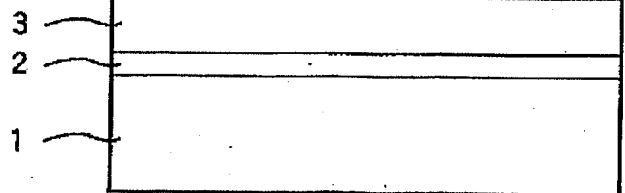
(74) 代理人 弁理士 上代 哲司 (外2名)

(54) 【発明の名称】 ホウ素含有窒化アルミニウム薄膜および製造方法

(57) 【要約】

【目的】 窒化アルミニウムよりも高い硬度、広いバンドギャップ、大きな音速、を有し価電子制御が容易で、結晶性のよいホウ素含有窒化アルミニウム薄膜を提供する。

【効果】 窒化アルミニウムよりも高い硬度、広いバンドギャップ、大きな音速を有し価電子制御が容易で、結晶性のよいホウ素含有窒化アルミニウム薄膜を容易に得ることができる。



(2)

【特許請求の範囲】

【請求項1】 単結晶基板（1）上に中間層として窒化アルミニウム単結晶薄膜（2）が形成され、前記窒化アルミニウム単結晶薄膜上にホウ素含有窒化アルミニウム単結晶薄膜（3）が形成された構造をもつことを特徴とするホウ素含有窒化アルミニウム単結晶薄膜。

【請求項2】 ホウ素含有窒化アルミニウム単結晶薄膜が $B_xAl_{1-x}N_y$ ($0.001 \leq x \leq 0.3$, $0.85 \leq y \leq 1.05$) なる組成と、ウルツ鉱型結晶構造を有することを特徴とする請求項1に記載のホウ素含有窒化アルミニウム単結晶薄膜。

【請求項3】 単結晶基板（4）上に中間層としてB/Al組成比を連続的あるいは段階的に増加させたホウ素含有窒化アルミニウム単結晶傾斜組成層（5）が形成され、前記ホウ素含有窒化アルミニウム単結晶傾斜組成層上にホウ素含有窒化アルミニウム単結晶傾斜組成層の最上部の組成と同じかまたはより高いB/Al組成比を有するホウ素含有窒化アルミニウム単結晶薄膜（6）が形成された構造をもつことを特徴とする、ホウ素含有窒化アルミニウム単結晶薄膜。

【請求項4】 単結晶基板（7）上に中間層第1層として窒化アルミニウム単結晶層（8）が形成され、前記窒化アルミニウム単結晶層上に中間層第2層としてB/Al組成比を連続的あるいは段階的に増加させたホウ素含有窒化アルミニウム単結晶傾斜組成層（9）が形成され、前記ホウ素含有窒化アルミニウム単結晶傾斜組成層上にホウ素含有窒化アルミニウム単結晶傾斜組成層の最上部の組成と同じかまたはより高いB/Al組成比を有するホウ素含有窒化アルミニウム単結晶薄膜（10）が形成された構造をもつことを特徴とする、ホウ素含有窒化アルミニウム単結晶薄膜。

【請求項5】 ホウ素含有窒化アルミニウム単結晶傾斜組成層が $B_\alpha Al_{1-\alpha} N_\beta$ ($0.0001 \leq \alpha \leq x$, $0.85 \leq \beta \leq 1.05$) なる組成範囲内で連続的あるいは段階的に増加したB/Al組成比とウルツ鉱型結晶構造を有し、前記ホウ素含有窒化アルミニウム単結晶傾斜組成層上に形成されたホウ素含有窒化アルミニウム単結晶薄膜が $B_x Al_{1-x} N_y$ ($0.001 \leq x \leq 0.7$, $0.85 \leq y \leq 1.05$) なる組成と、ウルツ鉱型結晶構造を有することを特徴とする請求項3および請求項4に記載のホウ素含有窒化アルミニウム単結晶薄膜。

【請求項6】 単結晶基板としてダイヤモンド、Si、サファイア、六方晶SiC、立方晶SiC、MgOを使用することと特徴とする請求項1、請求項2、請求項3、請求項4、請求項5に記載のホウ素含有窒化アルミニウム単結晶薄膜。

【請求項7】 窒化アルミニウム単結晶薄膜、ホウ素含有窒化アルミニウム単結晶薄膜の形成法として、MOCVD法、スパッタ法、MBE法、プラズマCVD法のいずれかを用いることを特徴とする請求項1、請求項2、請求項3、請求項4、請求項5、請求項6に記載のホウ素含有窒化

アルミニウム単結晶薄膜の製造方法。

【請求項8】 アルミニウム、ホウ素、窒化アルミニウム、窒化ホウ素、アルミニウム-ホウ素合金の中から選ばれた材料をターゲットとして、窒素またはアンモニアを含むガス雰囲気中で、スパッタ法によって $B_x Al_{1-x} N_y$ ($0.0001 \leq x \leq 0.7$, $0.85 \leq y \leq 1.05$) のホウ素含有窒化アルミニウム単結晶薄膜を基板上に形成することを特徴とするホウ素含有窒化アルミニウム単結晶薄膜の製造方法。

10 【請求項9】 アルミニウム源として、アルミニウムを含有する有機金属化合物を、ホウ素源として、ホウ素を含有するハロゲン化物または水素化物または有機金属化合物または金属アルコキシドをそれぞれ水素または希ガスで希釈して原料として供給し、窒素源として窒素またはアンモニアガスを供給し、MOCVD法によって $B_x Al_{1-x} N_y$ ($0.0001 \leq x \leq 0.7$, $0.85 \leq y \leq 1.05$) のホウ素含有窒化アルミニウム単結晶薄膜を基板上に形成することを特徴とするホウ素含有窒化アルミニウム単結晶薄膜の製造方法。

20 【請求項10】 ホウ素、アルミニウム源として、それぞれホウ素およびアルミニウムを含有するハロゲン化物または水素化物または有機金属化合物または金属アルコキシドを水素または希ガスで希釈して原料として供給し、窒素源として窒素またはアンモニアガスを供給し、プラズマCVD法によって $B_x Al_{1-x} N_y$ ($0.0001 \leq x \leq 0.7$, $0.85 \leq y \leq 1.05$) のホウ素含有窒化アルミニウム単結晶薄膜を基板上に形成することを特徴とするホウ素含有窒化アルミニウム単結晶薄膜の製造方法。

30 【請求項11】 アルミニウム源、ホウ素源としてアルミニウム、ホウ素、窒化アルミニウム、窒化ホウ素、アルミニウム-ホウ素合金の中から選ばれた材料を電子ビーム蒸発源あるいはKセル（クヌーセンセル）を用いて供給し、窒素源として N_2 、または NH_3 を原料としRFイオン源あるいはECRイオン源を用いて供給し、MBE法によって $B_x Al_{1-x} N_y$ ($0.0001 \leq x \leq 0.7$, $0.85 \leq y \leq 1.05$) のホウ素含有窒化アルミニウム単結晶薄膜を基板上に形成することを特徴とするホウ素含有窒化アルミニウム単結晶薄膜の製造方法。

【発明の詳細な説明】

40 【0001】

【産業上の利用分野】 工具、耐摩部品、表面弾性波素子、発光素子、高熱伝導ヒートシンクなどに用いられるホウ素含有窒化アルミニウム薄膜。

【0002】

50 【従来の技術】 窒化ホウ素や窒化アルミニウムなどの高い硬度を有する窒化物は天然には存在せず粉体や薄膜の合成が試みられてきた。窒化アルミニウムはウルツ鉱型の結晶構造をもち、高い硬度、速い音速、広いバンドギャップを有し、粉体とその焼結体および薄膜が製造されている。大型単結晶が製造できないために配向性の薄膜

(3)

または薄膜として工具、高周波用表面弾性波フィルタ、短波長発光素子などとして実用化あるいは開発研究が進められてきた。

【0003】窒化ホウ素は窒素とホウ素がsp²型混成軌道で結合した六方晶型を代表とする低圧相と、窒素とホウ素がsp³型混成軌道で結合した立方晶型またはウルツ鉱型の結晶構造を有する高圧相とがあるが、高圧相窒化ホウ素は良質な結晶としてはこれまで微細な粒子が静的な高圧法や爆縮法で合成されてきたのみであった。このような高圧相窒化ホウ素の薄膜を高圧発生装置を用いずに合成する試みがこれまで多数成されてきたが、半導体や高周波フィルタに必要とされる高い結晶性を持つ高圧相窒化ホウ素膜は得られていない。

【0004】特開平1-232695号公報には、薄膜EL素子の誘電体層としてAlNとBNからなるコンポジット薄膜を用いることによって、位相が異なる交流パルスや、正、逆方向の振幅が異なる交流パルスで駆動しても、長時間に渡り安定したB/V特性を持つ薄膜素子が記載されている。しかしながらコンポジットがどのような結晶構造を有しているかについては記載がない。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】本願発明は、前記した問題点を解決するために窒化アルミニウムよりも高い硬度、広いバンドギャップ、大きな音速、を有し価電子制御が容易で、結晶性のよいホウ素含有窒化アルミニウム単結晶薄膜を提供することを目的とするものである。

【0006】発明者等はホウ素を含有する窒化アルミニウム薄膜（ホウ素含有窒化アルミニウム（BAlN）単結晶薄膜）が、ウルツ鉱型窒化ホウ素およびウルツ鉱型窒化アルミニウムと同じ結晶構造を有し、窒化アルミニウム（AlN）よりも硬度、音速、バンドギャップなどの点で優れ、ウルツ鉱型窒化ホウ素よりも高品質の結晶性を持つ薄膜が容易に合成できるのではないかと考えて、検討および実験の結果以下の結論を得た。

【0007】

【課題を解決するための手段】ホウ素、アルミニウム、窒素からなり、 $B_xAl_{1-x}N_y$ ($0.001 \leq x \leq 0.7$, $0.85 \leq y \leq 1.05$) なる組成と、ウルツ鉱型の結晶構造を有する3元系薄膜が、その結晶性を高品質に保つように形成されたならば、窒化アルミニウム薄膜より高い硬度、速い音速、広いバンドギャップを有する高い機能性を示し、高圧相窒化ホウ素薄膜よりもX線回折のロッキングカーブの半価幅が狭く、結晶性および結晶の配向性が優れた高品質な結晶性をもつ薄膜を提供するものである。

【0008】このとき特に単結晶基板上に中間層として窒化アルミニウム単結晶薄膜を形成し、この窒化アルミニウム上にホウ素含有窒化アルミニウム(BAlN)単結晶薄膜を成長させることによって、直接単結晶基板上にBAlN薄膜を成長させるよりも高いB/Al組成比 ($x \leq 0.3$) まで単結晶を成長させることが可能となる。 $x > 0.3$ において

は、下地と薄膜との格子のミスマッチが大きくなるため、単結晶薄膜を形成することが困難となる。

【0009】さらに、単結晶基板上に中間層としてB/Al組成比を連続的あるいは段階的に増加させたBAlN単結晶傾斜組成層、あるいは中間層第1層として窒化アルミニウム単結晶層とこの上に中間層第2層としてB/Al組成比を連続的あるいは段階的に増加させたBAlN単結晶傾斜組成層 $B_\alpha Al_{1-\alpha} N_\beta$ ($0.0001 \leq \alpha \leq X$, $0.85 \leq \beta \leq 1.05$)を用い、これらの上にBAlNを成長させることにより、 $B_x Al_{1-x} N_y$ ($0.001 \leq x \leq 0.7$, $0.85 \leq y \leq 1.05$) なる組成域において、単結晶薄膜を形成することが可能となる。

【0010】このようなBAlN単結晶薄膜を作成するには、アルミニウム、ホウ素、窒化アルミニウム、窒化ホウ素、アルミニウム-ホウ素合金の中から選ばれた材料をターゲットとして、すくなくとも窒素またはアンモニアを含むガス雰囲気中でスパッタ法によってBAlN単結晶薄膜を形成するか、またはすくなくともホウ素およびアルミニウムを含有するハロゲン化合物または水素化合物または有機金属化合物、金属アルコキシドを水素または不活性ガスで希釈して原料として供給しプラズマCVD法によってBAlN単結晶薄膜を形成する方法、あるいはMOCVD法、MBE法が好ましいことを見いだした。

【0011】上記の製造方法でダイヤモンドまたはSiまたはAl₂O₃またはSiCまたはMgOのいずれかの単結晶上にBAlN薄膜が適当な条件で形成された場合には、単結晶のBAlN薄膜をえることができる。このようにして得られたBAlN単結晶薄膜は、基板上に析出させたままでも、また必要によっては基板を除去して使用することができる。

【0012】

【作用】

＜成膜方法（プロセス、原料）＞ 窒化アルミニウムや窒化ホウ素など合成中に窒素を結晶中に取り込むためには、窒素は分子状窒素（N₂）の形態が非常に安定であるために、窒素の活性度の高い雰囲気、つまり、窒素の分圧が高いか窒素が原子やイオンなどの活性の高い状態である必要がある。スパッタ法やプラズマCVD法、イオンビーム蒸着法、レーザアブレーション法、MBE法、MOCVD法などが好ましい。

【0013】＜組成範囲＞ 膜中の各元素の組成はBAlN膜の有する機能性および結晶性で有用な範囲が決定される。おおよその一般的傾向として $B_x Al_{1-x} N_y$ であらわされる組成のうちBとAlの比率を決める値xが0から0.2の範囲では、結晶性はAlN薄膜と同等で非常に高品質のBAlN膜が得られる。しかし、xが0.001未満のときはその機能的な物性もAlNと変わらないのでBAlN膜としての有用性は無い。xが0.2を越えると合成されたBAlN膜の結晶性は低下し、xが0.7を越えるとその結晶性は著しく失われBAlN膜としての機能を発揮することができなくなってしまう。

【0014】しかしながら、単結晶基板上に中間層とし

(4)

てAlN単結晶薄膜を形成し、このAlN上にBAlN単結晶薄膜を成長させることにより、 x が0.3の組成までBAlN単結晶薄膜を得ることができる。さらに中間層として、B/Al組成比を連続的あるいは段階的に増加させたBAlN単結晶傾斜組成層、あるいは中間層第1層として窒化アルミニウム単結晶層とこの上に中間層第2層として $B_\alpha Al_{1-\alpha} N_\beta$ ($0.0001 \leq \alpha \leq X$, $0.85 \leq \beta \leq 1.05$) 単結晶傾斜組成層を用い、これらの上にBAlN単結晶薄膜を成長させることにより、 $B_x Al_{1-x} N_y$ ($0.001 \leq x \leq 0.7$, $0.85 \leq y \leq 1.05$) なる組成域において、単結晶薄膜を形成することが可能となる。窒素の含有量を定める値 y は1に等しいときがもっともBAlN膜の結晶性が良く欠陥が少ないと考えられるが、発明者らの研究では y の値が0.85から1.05の範囲ではBAlN膜の機能を発現させることができる程度の結晶性を有していることがわかった。本願に述べる単結晶薄膜とは、基板上において薄膜の結晶方位が基板と平行な面方位のみならず、基板と平行な面内の方位も1方向にエピタキシャルにそろっているものを示し、島状成長などにより薄膜中に結晶粒界が存在する場合においても、それぞれの結晶粒の結晶方位がすべて1方向にそろっていれば、単結晶薄膜に含まれる。

【0015】＜単結晶基板＞ BAlN膜を形成する際の基材としては、成膜に必要な700°C以上の温度に耐える材料ならば何でも使用できるが、B、Al、Nとの反応性に乏しい材料が好ましく、金属ではMo、W、Ni、Ta、Nb、半導体ではダイヤモンド、Si、Ge、AlN、SiC、GaN、BP、InN、その他の化合物では Al_2O_3 、 SiO_2 、MgO、BeO、ZnOなどが好ましい。

【0016】単結晶BAlN薄膜を形成するためには、BAlN膜が基材の方位に従って成長するような材料を選択する必要がある、しかも基板材料は単結晶でなければならない。このような基板材料としてはダイヤモンド、Si、 Al_2O_3 、 SiO_2 、SiC、MgOなどがある。単結晶を基板とする場合、薄膜を形成する基板の結晶方位は3回または6回の対称性をもつ結晶面がBAlN膜の結晶性がよくなりやすいC面に配向するので好ましい。このような結晶面にはダイヤモンド、Si、立方晶SiCの(111)面、 α - Al_2O_3 、六方晶SiCのC面<(0001)面>、MgO(111)面がある。上記の基板材料とBAlN単結晶薄膜との間に中間層を挿入することによって、BAlN単結晶薄膜の結晶性を高めることができる場合がある。

【0017】＜中間層＞ 中間層としてAlN、SiC、BP、GaN、ZnOなどのうち1種類以上の単結晶薄膜を基材上に形成してから、BAlNを成膜すると、基材上に直接成膜するよりも結晶性が良いことがある。特にSi単結晶上にBAlNを形成する場合には、これら5種類の材料はSiとBAlNの中間の格子定数をもっているため、中間層としてSi上に形成することによってBAlN単結晶薄膜中の欠陥や歪みを低減し、より高品質のBAlN単結晶薄膜を得ることができる。Si以外の基板でも効果があることが多い。中間層

としては図1に示すAlNがもっとも好ましく、SiCがこれに次ぎ、BP、GaN、ZnOはこれらよりも効果が小さい。中間層の厚さは1nm以上1 μ m以下が適当な範囲である。これ以上薄いと中間層が無い時と同等であり、厚いと中間層自体に歪みや欠陥が発生するのでかえってBAlN単結晶薄膜の結晶性を低下させる。また、図2に示すようにAlNのかわりにホウ素含有窒化アルミニウム単結晶傾斜組成を形成し、その上にホウ素含有窒化アルミニウム単結晶薄膜を形成することができる。

10 【0018】とくに単結晶基板上にAlN単結晶膜を中間層として形成した上にBAlN単結晶薄膜を成長させた場合には、高いホウ素含有組成においても良好な結晶性が保たれ、単結晶膜を得ることができる。この場合BAlN単結晶薄膜が得られる組成範囲は $x \leq 0.3$ であり、AlN単結晶中間層を用いない場合よりも高B組成までBAlN単結晶が得られる。さらに中間層として、B/Al組成比を連続的あるいは段階的に増加させたBAlN単結晶傾斜組成層、あるいは図3に示すように中間層第1層として窒化アルミニウム単結晶層とこの上に中間層第2層としてB/Al組成比を連続的あるいは段階的に増加させたBAlN単結晶傾斜組成層を用い、これらの上にBAlNを成長させることにより、 $B_x Al_{1-x} N_y$ ($0.001 \leq x \leq 0.7$, $0.85 \leq y \leq 1.05$) なる組成域において、単結晶薄膜を形成することが可能となる。BAlN単結晶傾斜組成層にはB/Al組成比を連続的に増加させたものでもB/Al比を段階的に増加させ積層構造としたものでも両方用いることができる。

20 【0019】これらの中間層を形成する手法としては、スパッタ法、MBE法、MOCVD法、プラズマCVD法など公知の手法から選んで用いることができる。BAlN単結晶傾斜組成層はMBE法の場合はB用とAl用の2個の蒸着源を用意し、それぞれの蒸着速度を連続的あるいは段階的に変化させることにより形成することが可能である。プラズマCVDやMOCVDなどのCVD法ではB源、Al源となるガスの流量比を変化させればよい。

30 【0020】＜価電子制御＞ Si、C、S、Seなどの元素を成膜中にまたはイオン注入などの方法によってドーピングすることによってn型の導電性を有するBAlN膜を得ることができる。同様にBe、Mg、Zn、Caなどの元素をドーピングすることによってp型のBAlN単結晶薄膜を得ることができる。これらの元素はBAlN膜の成膜中に各元素の単体、酸化物、ハロゲン化物、水素化物、有機金属化合物を原料としてドーピングすることができる。イオン注入法は注入後の結晶欠陥の回復が困難なので好ましくない。

40 【0021】

【実施例】

50 (実施例1) 単結晶Si(111)を基板としてスパッタ法により窒化アルミニウム中間層および中間層上にホウ素含有窒化アルミニウム薄膜の合成を行った。基板は10mm角の単結晶Si(111)を、純水で5%に希釈した弗酸中に浸

(5)

した後にアセトン洗浄して用いた。スパッタ用のターゲットにはAlN中間層形成用にアルミニウムを、BAlN形成用に金属アルミニウムを減圧窒素中で溶融して立方晶窒化ホウ素粉末30重量%を分散した後に固化したものをを用いた。

【0022】通常の高周波マグネトロンスパッタ装置に基板とターゲットを設置し、Ar/N₂を等量に混合したガスを導入して総圧力が0.005Torrになるように調節した。基板を1150℃に加熱し、高周波(13.56MHz)出力400Wで、アルミニウムターゲットを10分スパッタし、AlN中間層を形成した後、同一条件でBAlN形成用ターゲットを1時間スパッタし、厚さ約0.7μmの薄膜を得た。

【0023】この薄膜を2次イオン質量分析法で組成分析を行うと中間層部分の組成はAlN_{0.98}、中間層より上部の組成はB_{0.25}Al_{0.75}N_{0.97}で表される組成であることが判明した。X線回折法で観察したところではC面からの回折線のみが観察されウルツ鉱型の高配向膜または単結晶膜であることが予想された。X線回折のロックンガープの半値幅は1.5度と高品質高配向性結晶であった。更に高速反射電子線回折観察を実施することによりこの膜はウルツ鉱型の単結晶薄膜であることが明かになった。さらに、同一条件で中間層のみを形成したものの膜厚は約0.1μmであり、高速反射電子線回折で評価したところ、ウルツ鉱型結晶構造であることを示す回折パターンが観察され、電子線の入射方向の変化に対応して異なるパターンが観察されたことから単結晶薄膜であることが確認された。

【0024】(実施例2) 基板として3.5mm角の表面を平坦に研磨した超高圧合成ダイヤモンド単結晶の(111)面を用い、有機溶媒による洗浄とそれにつづく10%塩化水素水溶液による洗浄を行った後、表面水素終端処理を行った。表面水素終端処理はマイクロ波プラズマCVD装置を用い、水素ガスのみを装置内に供給し、圧力100Torr、マイクロ波電力400Wにて10分間行った。

【0025】このダイヤモンド単結晶基板上にMBE装置を用い、窒化アルミニウム中間層および中間層上にBAlN薄膜の合成を行った。Al源・B源として、それぞれAl・Bを原料とし、別々の蒸発源から電子ビーム蒸発により供給した。窒素源としてN₂ガスを原料としECRイオン源により供給した。基板温度900度、ECRイオン源のマイクロ波電力50W、基板付近のイオン電流密度25μAにて、Al蒸発源から0.025nm/sの蒸着速度で38分間AlN中間層を成長させた後、Al蒸着速度0.02nm/s、B蒸着速度0.005nm/sで150分間BAlN膜を成長させた。トータルの膜厚は約0.25μmであった。

【0026】この薄膜を2次イオン質量分析法で組成分析を行うと中間層部分の組成はAlN_{0.99}、中間層上部の組成はB_{0.2}Al_{0.8}N_{0.99}で表される組成であることが判明した。X線回折法で観察したところではC面からの回折線のみが観察されウルツ鉱型の高配向膜または単結晶膜で

あることが予想された。X線回折のロックンガープの半値幅は1.3度と高品質高配向性結晶であった。更に高速反射電子線回折観察を実施することによりこの膜はウルツ鉱型の単結晶薄膜であることが明かになった。さらに、同一条件で中間層のみを形成したものの膜厚は約0.05μmであり、高速反射電子線回折で評価したところ、ウルツ鉱型結晶構造であることを示す回折パターンが観察され、電子線の入射方向の変化に対応して異なるパターンが観察されたことから単結晶薄膜であることが確認された。

【0027】(実施例3) 単結晶六方晶SiC(0001)上に、MBE装置を用い、中間層としてBAlN傾斜組成層を形成した上にBAlN薄膜の合成を行った。SiC基板はMBE装置に導入前に、有機溶媒による洗浄と10%弗酸による酸化膜除去後、純水中で洗浄を行った。Al源・B源として、それぞれAl・Bを原料とし別々の蒸発源から電子ビーム蒸発により供給した。窒素源としてN₂ガスを原料としECRイオン源により供給した。基板温度900度、ECRイオン源のマイクロ波電力50W、基板付近のイオン電流密度25μAにて、Al蒸着速度を0.025nm/sから0.015nm/sまで、B蒸着速度を0から0.01nm/sまで75分間かけて同時に連続的に変化させBAlN傾斜組成層を形成し、Al蒸着速度を0.015nm/s、B蒸着速度を0.01nm/sに固定して150分間BAlN膜を成長させた。トータルの膜厚は約0.3μmであった。

【0028】この薄膜を2次イオン質量分析法で組成分析を行うと、中間層の組成はAlN_{0.99}からB_{0.3}Al_{0.7}N_{0.99}までB/Al比が連続的に変化しており、最上層のBAlN層ではB_{0.3}Al_{0.7}N_{0.99}で一定となっていることが判明した。X線回折法で観察したところではC面からの回折線のみが観察されウルツ鉱型の高配向膜または単結晶薄膜であることが予想された。X線回折のロックンガープの半値幅は1.3度と高品質高配向性結晶であった。更に高速反射電子線回折観察を実施することによりこの膜はウルツ鉱型の単結晶薄膜であることが明かになった。さらに、同一条件で中間層のみを形成したものの膜厚は約0.1μmであり、高速反射電子線回折で評価したところ、ウルツ鉱型結晶構造であることを示す回折パターンが観察され、電子線の入射方向の変化に対応して異なるパターンが観察されたことから単結晶薄膜であることが確認された。

【0029】(実施例4) 基板としてサファイア単結晶のC面を用い、有機溶媒による洗浄とそれにつづく10%塩化水素水溶液による洗浄を行った。この基板上にMBE装置を用い、中間層第1層として窒化アルミニウムを中間層第2層としてBAlN傾斜組成層を形成した上にBAlN薄膜の合成を行った。Al源・B源として、それぞれAl・Bを原料とし別々の蒸発源から電子ビーム蒸発により供給した。窒素源としてN₂ガスを原料としECRイオン源により供給した。基板温度900度、ECRイオン源のマイクロ波電力50W、N₂ガスを原料とし基板付近のイオン電流密度2

(6)

5 μ Aにて、Al蒸発源から0.025nm/sの蒸着速度で38分間AlN中間層を成長させた後、Al蒸着速度を0.025nm/sから0.015nm/sまで、B蒸着速度を0から0.01nm/sまで75分間かけて同時に変化させBAIN傾斜組成層を形成し、Al蒸着速度を0.015nm/s、B蒸着速度を0.01nm/sに固定して150分間BAIN膜を成長させた。トータルの膜厚は約0.35 μ mであった。

【0030】この薄膜を2次イオン質量分析法で組成分析を行うと中間層第1層部分の組成はAlN_{0.99}、中間層第2層の組成はAlN_{0.99}からB_{0.3}Al_{0.7}N_{0.99}までB/Al比が連続的に変化しており、最上層のBAIN層ではB_{0.3}Al_{0.7}N_{0.99}で一定となっていることが判明した。X線回折法で観察したところではC面からの回折線のみが観察されウルツ鉱型の高配向膜または単結晶膜であることが予想された。X線回折のロッキングカーブの半値幅は1.3度と高品質高配向性結晶であった。更に高速反射電子線回折観察を実施することによりこの膜はウルツ鉱型の単結晶薄膜であることが明かになった。さらに、同一条件で中間層第1層のみを形成したもの、中間層第2層まで形成したものの膜厚はそれぞれ約0.05 μ m、約0.15 μ mであり、高速反射電子線回折で評価したところ、ウルツ鉱型結晶構造であることを示す回折パターンが観察され、電子線の入射方向の変化に対応して異なるパターンが観察されたことから単結晶薄膜であることが確認された。

【0031】(実施例5) 単結晶Si(111)を基板として用い、成膜前に実施例1と同様に洗浄を行った。ダイヤモンドの合成に用いられるマイクロ波プラズマCVD装置(特開昭59-3098)に基板を設置し、塩化アルミニウム(AlCl₃)5%、水素45%、アンモニア50%を混合したガスを導入して総圧力が5Torrになるように調整した。マイクロ波(2.45GHz)出力800Wでプラズマを発生させながら基板を1150°Cに加熱し、10分間成長を行った後、ガスをジボラン(B₂H₆)2.5%、塩化アルミニウム2.5%、水素45%、アンモニア50%に変更し、他の成膜条件は変えずに2時間成長させた。トータルの膜厚は2.5 μ mであった。

【0032】この薄膜を2次イオン質量分析法で組成分析を行うと中間層部分の組成はAlN_{0.99}、中間層より上部の組成はB_{0.25}Al_{0.75}N_{0.99}で表わされる組成であることが判明した。X線回折法で観察したところではC面からの回折線のみが観察されウルツ鉱型の高配向膜または単結晶膜であることが予想された。X線回折のロッキングカーブの半値幅は1.5度と高品質高配向性結晶であった。更に高速電子線回折で評価したところ、ウルツ鉱型結晶構造であることを示す回折パターンが観察され、電子線の入射方向の変化に対応して異なるパターンが観察されたことから単結晶薄膜であることが確認された。さらに、同一条件で中間層のみを形成したものの膜厚は約0.1 μ mであり、高速反射電子線回折で評価したところ、ウルツ鉱型結晶構造であることを示す回折パターン

が観察され、電子線の入射方向の変化に対応して異なるパターンが観察されたことから単結晶薄膜であることが確認された。

【0033】(実施例6) 基板としてサファイア単結晶のC面を用い実施例4と同様に基板洗浄を行った後、基板を反応室内のグラファイトサセプタ上に設置し、MO CVD法を用いて中間層としてBAIN傾斜組成層を形成した上にBAIN膜の合成を行った。アルミニウム源としてはトリメチルアルミニウム(TMA)を水素ガスによりバブリングし反応室内に導入した。ホウ素源としては水素希釈の濃度1%のジボラン(B₂H₆)を使用した。窒素源としてはアンモニアを使用した。キャリアガスには水素を使用した。アンモニア流量31/min、キャリア水素ガス流量100ccmで一定とし、TMAを水素バブリングガス流量10ccmから5ccmまで、B₂H₆を0から5ccmまで10分間かけてそれぞれ連続的に変化させ、BAIN傾斜組成層を成長させた後、TMAを水素バブリングガス流量5ccm、B₂H₆を5ccmに固定しBAINを2時間成長させた。傾斜組成層成長時、BAIN成長時とも、反応室内の圧力は5Torrで一定とし、成長基板温度は1200°Cになるように高周波加熱によりサセプタを加熱した。トータルの膜厚は5.5 μ mであった。

【0034】この薄膜を2次イオン質量分析法で組成分析を行うと、中間層の組成はAlN_{0.99}からB_{0.3}Al_{0.7}N_{0.99}までB/Al比が連続的に変化しており、最上層のBAIN層ではB_{0.3}Al_{0.7}N_{0.9}で一定となっていることが判明した。X線回折法で観察したところではC面からの回折線のみが観察されウルツ鉱型の高配向膜または単結晶膜であることが予想された。X線回折のロッキングカーブの半値幅は1.5度と高品質高配向性結晶であった。更に高速反射電子線回折観察で評価したところ、ウルツ鉱型結晶構造であることを示す回折パターンが観察され、電子線の入射方向の変化に対応して異なるパターンが観察されたことから単結晶膜であることが確認された。さらに、同一条件で中間層のみを形成したものの膜厚は約0.5 μ mであり、高速反射電子線回折で評価したところ、ウルツ鉱型の単結晶膜であることが判明した。

【0035】(実施例7) 基板として単結晶Si(111)を使用し、実施例1と同様に基板洗浄を行った後、実施例5と同様のマイクロ波プラズマ装置により、中間層としてBAIN傾斜組成層を形成した上にBAIN膜の合成を行った。アルミニウム源としてはトリメチルアルミニウム(TMA)を水素ガスによりバブリングし反応室内に導入した。ホウ素源としては水素希釈の濃度0.5%の塩化ホウ素(BCl₃)を使用した。窒素源としてはアンモニアを使用した。キャリアガスには水素を使用した。アンモニア流量31/min、キャリア水素ガス流量100ccmで一定とし、TMAを水素バブリングガス流量10ccmから5ccmまで、BCl₃を0から5ccmまで10分間かけてそれぞれ連続的に変化させ、BAIN傾斜組成層を成長させた後、TMAを水素バブリングガス流量5ccm、BCl₃を5ccmに固定しBAINを2時間成長さ

(7)

せた。傾斜組成層成長時、 BAlN 成長時とも、反応室内の圧力は5Torr、マイクロ波(2.45GHz)出力800W、基板温度は1150°Cで成長を行った。トータルの膜厚は $2.5\mu\text{m}$ であった。

【0036】この薄膜を2次イオン質量分析法で組成分析を行うと、中間層の組成は $\text{AlN}_{0.99}$ から $\text{B}_{0.28}\text{Al}_{0.72}\text{N}_{0.99}$ までB/Al比が連続的に変化しており、最上層の BAlN 層では $\text{B}_{0.28}\text{Al}_{0.72}\text{N}_{0.99}$ で一定となっていることが判明した。X線回折法で観察したところではC面からの回折線のみが観察されウルツ鉱型の高配向膜または単結晶膜であることが予想された。X線回折のロッギングカーブの半値幅は1.5度と高品質高配向性結晶であった。更に高速反射電子線回折観察で評価したところ、ウルツ鉱型結晶構造であることを示す回折パターンが観察され、電子線の入射方向の変化に対応して異なるパターンが観察されたことから単結晶膜であることが確認された。さらに、同一条件で中間層のみを形成したものの膜厚は約 $0.1\mu\text{m}$ であり、高速反射電子線回折で評価したところ、ウルツ鉱型の単結晶膜であることが判明した。

【0037】

【発明の効果】本発明によれば窒化アルミニウムよりも高い硬度、広いバンドギャップ、大きな音速を有し価電子制御が容易で、結晶性のよいホウ素含有窒化アルミニウム薄膜を容易に得ることができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】単結晶基板上に窒化アルミニウム単結晶薄膜を形成し、さらにその上にホウ素含有窒化アルミニウム単結晶薄膜を形成した実施例1, 2, 5の例。

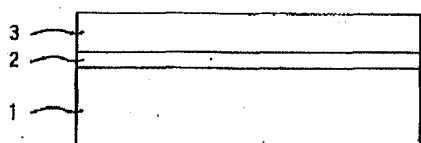
【図2】単結晶基板上にホウ素含有窒化アルミニウム単結晶傾斜組成層を形成し、さらにその上にホウ素含有窒化アルミニウム単結晶薄膜を形成した実施例3, 6, 7の例。

【図3】単結晶基板上に中間層第1層として窒化アルミニウム単結晶層を形成し、その上に中間層第2層としてホウ素含有窒化アルミニウム単結晶傾斜組成層を形成し、さらにその上にホウ素含有窒化アルミニウム単結晶薄膜を形成した実施例4の例。

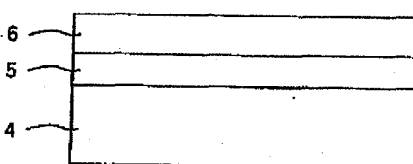
【符号の説明】

- 1：単結晶基板
- 2：窒化アルミニウム単結晶薄膜
- 3：ホウ素含有窒化アルミニウム単結晶薄膜
- 4：単結晶基板
- 5：ホウ素含有窒化アルミニウム単結晶傾斜組成層
- 6：ホウ素含有窒化アルミニウム単結晶薄膜
- 7：単結晶基板
- 8：窒化アルミニウム単結晶層
- 9：ホウ素含有窒化アルミニウム単結晶傾斜組成層
- 10：ホウ素含有窒化アルミニウム単結晶薄膜

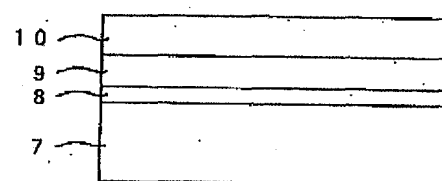
【図1】



【図2】



【図3】



フロントページの続き

(51)Int.Cl.⁶

H 0 1 L 21/203

21/205

// B 2 3 B 27/14

識別記号

片内整理番号

F I

H 0 1 L 21/203

21/205

B 2 3 B 27/14

技術表示箇所

Z

A